

536, 723

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



Rec'd PCT/PTC 27 MAY 2005

(43) Date de la publication internationale
17 juin 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/050789 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C09K 5/06,
B01D 53/047, 53/26, C01B 3/56, 13/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003463

(22) Date de dépôt international :
24 novembre 2003 (24.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0214888 27 novembre 2002 (27.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PY, Xavier [FR/FR]; 9, rue Arnaud de la Tour, F-66200 LATOUR BAS ELNE (FR). GOETZ, Vincent [FR/FR]; 10, avenue de la Canteranne, F-66450 POLLESTRES (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND USE THEREOF FOR CONTROLLING THERMAL EFFECTS IN A PHYSICO-CHEMICAL PROCESS

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE, SON UTILISATION POUR LA GESTION DES EFFETS THERMIQUES DANS UN PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a composite material, a method of controlling the thermal effects generated in a physico-chemical process using the aforementioned material and applications of said material and method. The inventive material comprises an active solid and a phase-change material. The phase-change material takes the form of micronodules having an average dimension of between 1 micrometer and 5 millimetres and said material is selected from materials with a liquid/solid phase change temperature of between -150 °C and 900 °C. The active solid is selected from solids that can be used in a method involving physicochemical processes which can be reversed exothermically in one direction and endothermically in the opposite direction.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite, un procédé de gestion des effets thermiques générés dans un processus physico-chimique utilisant ledit matériau, ainsi que des applications du matériau et du procédé. Le matériau composite est constitué par un solide actif et par un matériau à changement de phase. Le matériau à changement de phase est sous forme de micronodules qui ont une dimension moyenne comprise entre 1 micromètre et 5 millimètres et il est choisi parmi les matériaux dont la température de changement de phase liquide/solide est entre 150°C et 900°C. Le solide actif est choisi parmi les solides utilisables dans un procédé mettant en jeu des processus physico-chimiques renversables exothermiques dans un sens et endothermiques dans le sens contraire.

WO 2004/050789 A1

Best Available Copy

Matériau composite, son utilisation pour la gestion des effets thermiques dans un processus physico-chimique

La présente invention concerne un matériau composite, un procédé de gestion des effets thermiques générés dans un processus physico-chimique utilisant ledit matériau, ainsi que des applications du matériau et du procédé.

5 Dans divers domaines techniques, les procédés mis en œuvre reposent sur un processus physico-chimique renversible exothermique dans un sens, endothermique dans l'autre sens. Dans ce type de procédé, il est généralement souhaitable d'évacuer la chaleur dégagée lors de l'étape exothermique et
10 il est nécessaire de fournir la chaleur nécessaire pour l'étape endothermique pour obtenir de bonnes performances.

Le stockage d'un gaz dans un solide adsorbant est largement étudié et utilisé. L'adsorption du gaz dans le solide est exothermique et la chaleur dégagée a un effet
15 néfaste sur les performances de l'adsorption. En outre, un problème inverse se présente lors de la désorption du gaz au cours de l'étape de régénération. En effet, cette désorption induit un effet endothermique d'autant plus marqué que l'étape de régénération est effectuée à des débits de gaz
20 élevés. Cet effet endothermique inhibe fortement la désorption du gaz et la cinétique du procédé est alors limitée par l'apport thermique nécessaire. Les solutions envisagées habituellement consistent dans le cas de l'adsorption par exemple à éliminer vers l'extérieur la chaleur formée, ce
25 qui nécessite d'utiliser comme solide adsorbant un matériau ayant une conductivité thermique très élevée. Cette conductivité thermique élevée peut être obtenue par addition de graphite naturel expansé (GNE) au charbon actif [S. Biloé, et al., Carbon, 2001, 39(11), 1653-1662)] ou par
30 utilisation d'un composite GNE-charbon actif préparé par activation in situ (WO01/55054).

Le stockage énergétique sur des matériaux composites contenant un constituant à changement de phase a également été étudié. Ces matériaux présentent cependant de très mau-
35 vaises conductivités thermiques (de l'ordre de $0,2 \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$).

Dans les composites charbon actif-paraffine dans lesquels le charbon actif est imbibé par de la paraffine, le confinement de la paraffine dans les micropores du charbon actif inhibe les propriétés énergétiques de changement de phase inhérentes à la paraffine [C. Chapotard, et al., (Entropie 1982 ; 107-108 : 112-121)]. Des matériaux composites constitués par du graphite naturel expansé (GNE) et de la paraffine ont également été décrits (X. Py, et al, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44, 2727-2737). Le GNE est imbibé par la paraffine par simple capillarité. La conductivité thermique de ce composite correspond à celle du GNE qui ne sert alors que de contenant et de conducteur thermique. Ce matériau composite ne contient pas de charbon actif et ne présente donc aucune capacité d'adsorption. L'on constate en outre une exsudation de la paraffine lors de l'utilisation de ce type de composite.

Par WO98/04644, on connaît un procédé et un système pour accumuler de la chaleur ou du froid dans un matériau composite comprenant une matrice de graphite expansé et compressé et un matériau à changement de phase qui peut être notamment un sel à fusion congruente. Le matériau composite est obtenu par imprégnation sous vide de la matrice par une solution du sel ou par immersion de la matrice dans une solution du sel. Comme dans le cas précédent, l'objectif de ce type de matériau est uniquement d'assurer un stockage d'énergie sous forme de chaleur latente, et non pas de gérer la thermicité d'un processus physico-chimique associant un gaz et un solide actif. On note également la présence de problèmes d'exsudation du matériau à changement de phase, comme dans le cas de la paraffine.

Il est connu de préparer des micronodules de divers matériaux. Par exemple, l'encapsulation d'un agent odorant (Migrin Oil) est décrite par K. Hong, et al. [Materials Chemistry and Physics 58 (1999) 128-131]. Le procédé d'encapsulation consiste à mettre en contact un précondensat de mélamine et de formaldéhyde en milieu alcalin, avec une émulsion aqueuse de Migroin Oil et de 1,4-diaminoanthra-

quinone (DDA). En outre, des micronodules de paraffine dans une enveloppe de polymère obtenu par réticulation d'une résine mélamine sont commercialisés par la société BASF AG. [E. Jahns, BASF, "Microencapsulated Phase Change Material" 5 www.ket.kht.se/Avdelningar/ts/annex10/WS_pres/Jahns.pdf]

On utilise dans le domaine textile, des matériaux composites constitués par des fibres de matériaux classiquement utilisés pour les fibres textiles et par des micronodules d'un matériau à changement de phase. Les micronodules peuvent être greffés sur les fibres ou répartis dans la masse 10 du matériau constituant les fibres. [G. Nelson, International journal of Pharmaceutics. 2002, 242, pp. 55-62).

Le problème que l'invention se propose de résoudre est de remédier à l'effet inhibiteur engendré par la chaleur 15 dégagée lors de l'étape exothermique et par la chaleur consommée lors de l'étape endothermique dans les procédés mettant en œuvre un processus physico-chimique renversable qui est exothermique dans un sens et endothermique dans l'autre sens, et qui a son siège dans un matériau solide. Le 20 but est de gérer in situ les effets thermiques au cours du processus physico-chimique, de manière à assurer un fonctionnement isotherme.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet un matériau composite constitué par un solide actif et des 25 micronodules, un procédé de gestion des effets thermiques dans un procédé mettant en œuvre un processus physico-chimique renversable, ainsi que diverses applications du matériau.

Le matériau composite selon l'invention est constitué 30 par un solide actif et par un matériau à changement de phase. Il est caractérisé en ce que :

- le matériau à changement de phase est sous forme de micronodules qui ont une dimension moyenne comprise entre 1 micromètre et 5 millimètres ;
- 35 - le matériau à changement de phase est choisi parmi les matériaux dont la température de changement de phase liquide/solide est entre -150°C et 900°C ;

- le solide actif est choisi parmi les solides utilisables dans un procédé mettant en jeu des processus physico-chimiques renversables exothermiques dans un sens et endothermiques dans le sens contraire.

5 Parmi les processus physico-chimiques renversables, on peut citer :

- les réactions chimiques renversables exothermiques dans le sens de la synthèse et endothermiques dans le sens de la décomposition ;

10 - les phénomènes renversables d'adsorption exothermique et de désorption endothermique d'un gaz sur un solide.

Dans un matériau composite selon l'invention, le solide actif peut être sous forme de particules ou sous forme de monolithes. Un monolithe est constitué par un assemblage
15 consolidé de plusieurs particules et il présente une cohésion macroscopique

Les matériaux utilisables comme solide actif dans une réaction chimique renversable sont des solides réactifs. A titre d'exemple, on peut citer divers sels tels que des
20 halogénures, des carbonates ou des hydroxydes. En particulier, des chlorures tels que par exemple BaCl_2 , LiCl , CaCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 ou des bromures tels que par exemple SrBr_2 réagissent avec l'ammoniac ou avec l'eau ; des hydroxydes tels que $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ou $\text{Ba}(\text{OH})_2$ réagissent avec l'eau ; les
25 carbonates réagissent avec le dioxyde de carbone.

Les matériaux utilisables comme solide actif dans une adsorption renversable sont des solides poreux et/ou microporeux. A titre d'exemple, on peut citer les charbons actifs, les zéolithes, l'alumine activée et les gels de
30 silice.

Le matériau à changement de phase peut être choisi par exemple parmi les paraffines, les sels à fusion congruente et les métaux. Un micronodule est constitué par ledit matériau à changement de phase encapsulé par une enveloppe
35 d'un matériau adapté aux contraintes de pression et de température du procédé pour lequel l'utilisation des micronodules est envisagée et compatible avec le solide actif avec lequel les micronodules sont en contact.

Les paraffines sont constituées par des alcanes purs ou des mélanges d'alcanes ayant de 1 à 100 atomes de carbone.

Lorsque le matériau à changement de phase liquide / solide est un sel, il peut être choisi notamment parmi les
5 halogénures hydratés ou non hydratés tels que par exemple CaBr_2 , CaCl_2 , KF , KCl , MgCl , NaCl , NaF , NH_4Cl , NH_4F , $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, les carbonates hydratés ou non hydratés tels que par exemple $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, les sulfates hydratés ou non hydratés tels que par exemple MgSO_4 , ZnSO_4 ,
10 Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, les phosphates tels que par exemple Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, les nitrates tels que par exemple NH_4NO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, et les hydroxydes tels que par exemple $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH .

15 Parmi les métaux utilisables comme matériau à changement de phase, on peut citer Al , Pb , Cu , Zn et leurs alliages.

Les paraffines constituent une famille de matériaux particulièrement intéressants du fait qu'elles couvrent un
20 large domaine de températures de changement de phase liquide/solide.

Bien entendu, le matériau à changement de phase est choisi en fonction du solide actif qui est le siège du processus physico-chimique renversible, et de la température
25 de changement de phase souhaitée.

Les proportions respectives de solide actif et de micronodules peuvent être modulées de telle sorte que les flux de chaleur générés par le processus physico-chimique mis en œuvre dans le procédé soient stockés ou restitués
30 totalement ou partiellement par le changement de phase liquide/solide.

De même, la taille des micronodules utilisés peut être avantageusement adaptée à la puissance thermique engendrée par le processus physico-chimique.

35 Le matériau composite selon l'invention peut être obtenu sous diverses formes. Dans une premier mode de réalisation, le matériau est constitué par un solide actif poreux ou microporeux, sous forme de monolithes ou de particules,

les micronodules étant dans les pores du solide actif. Dans un deuxième mode de réalisation, le matériau composite est un simple mélange de particules ou de monolithes de solide actif et de micronodules, les micronodules se plaçant dans
5 les espaces entre les particules ou les monolithes de solide actif. Dans un troisième mode de réalisation, le matériau composite est constitué par des particules ou des monolithes de solide actif sur la surface desquels sont fixés les micronodules, soit par greffage chimique, soit par collage à
10 l'aide d'un adhésif. Dans un quatrième mode de réalisation, les particules de solide actif (plus petites que les micronodules) sont fixées sur la surface des micronodules par greffage chimique ou par collage à l'aide d'un adhésif. Dans un cinquième mode de réalisation, le matériau est constitué
15 par un mélange de particules d'un matériau de préférence fortement conducteur sur lequel les micronodules sont fixés, et de particules ou de monolithes du solide actif. Dans un sixième mode de réalisation, le matériau composite est constitué par un ou plusieurs monolithes de solide actif au
20 sein desquels sont répartis les micronodules.

Le matériau composite peut contenir en outre du graphite naturel expansé. Il se présente alors sous forme d'une matrice constituée par du graphite expansé et éventuellement un liant mécanique, au sein de laquelle sont
25 réparties les particules de solide actif et les micronodules de matériau à changement de phase.

Les matériaux proposés sont utilisés avantageusement dans tous les procédés dans lesquels un matériau est le siège d'effets thermiques indésirables. Ils permettent de
30 gérer localement les effets thermiques en stockant et en libérant la chaleur produite ou nécessitée par le processus physico-chimique impliqué. Ainsi, un procédé peut fonctionner en marche isotherme alors qu'il est le siège de phénomènes endothermiques et de phénomènes exothermiques.

35 Le procédé selon l'invention pour la gestion des effets thermiques dans un processus physico-chimique renversable entre un solide actif et un composé gazeux, ledit processus étant exothermique dans un sens et endothermique en sens

contraire, est caractérisé en ce que les effets thermiques sont gérés par utilisation d'un matériau composite selon l'invention comme solide actif.

Le procédé de préparation du matériau composite selon l'invention dépend de la nature du solide actif et des micronodules qui le constituent, de la forme sous laquelle on souhaite l'utiliser, ainsi que des effets thermiques qu'il est nécessaire de gérer et des contraintes d'encombrement liées au bon fonctionnement du procédé auquel le matériau composite est destiné.

Un matériau composite selon l'invention constitué d'un simple mélange de particules ou de monolithes de solide actif et de micronodules, dans lequel les micronodules se placent dans les espaces entre les particules ou les monolithes de solide actif, est obtenu en mélangeant les micronodules de matériau à changement de phase préconstitués et les particules ou les monolithes de solide actif de manière à assurer un contact thermique satisfaisant.

Un matériau composite selon l'invention, constitué par un mélange de particules d'un matériau de préférence fortement conducteur sur lequel les micronodules sont fixés et de particules ou de monolithes du solide actif, peut être obtenu en fixant les micronodules, par exemple par greffage chimique, sur ledit matériau support et en mélangeant ensuite le matériau support greffé et les particules ou les monolithes de solide actif de manière à assurer un contact thermique satisfaisant. Les fibres de carbone constituent un matériau support intéressant.

Dans un troisième mode de réalisation, on mélange les micronodules, les particules ou les monolithes de solide actif et un adhésif liquide. Les micronodules sont ainsi fixés sur les particules ou les monolithes de solide actif par collage. Lorsque la dimension des particules ou des monolithes de solide actif est supérieure à celle des micronodules, on obtient un matériau composite constitué de particules ou de monolithes de solide actif à la surface desquels les micronodules sont fixés. Lorsque la dimension des particules de solide actif est nettement inférieure à

celle des micronodules, on obtient un matériau composite constitué de micronodules à la surface desquels les particules de solide actif sont fixées.

On peut ainsi obtenir d'une manière similaire un matériau constitué par des particules ou de monolithes de solide actif enrobées de micronodules ou un matériau constitué par des micronodules enrobés de particules de solide actif, en utilisant un réactif chimique permettant un greffage chimique entre l'enveloppe des micronodules et les particules ou les monolithes de solide actif.

Un matériau composite constitué par un ou plusieurs monolithes de solide actif au sein duquel sont répartis les micronodules peut être obtenu par l'extrusion d'une pâte obtenue en mélangeant les micronodules, le solide actif pulvérulent et un liant, suivie d'un traitement par voie chimique ou par voie thermique pour obtenir le composite sous forme solide.

Lorsque le solide actif est du charbon actif et les micronodules sont des micronodules de paraffine, la préparation du matériau composite peut être effectuée par greffage des micronodules sur la surface externe du charbon actif dans les conditions suivantes :

- on met en en suspension dans un mélange de mélamine et de formaldéhyde de la paraffine micro-encapsulée et du charbon actif, à un pH de 8 et à une température de 70°C ;

- ensuite, on abaisse le pH à 4, ce qui provoque la polymérisation de la mélamine et du formaldéhyde. En raison de son caractère hydrophobe, le polymère forme une pellicule emprisonnant les micronodules sur le charbon actif.

Dans une variante, le matériau composite constitué par les micronodules et le solide actif est mélangé avec du graphite naturel expansé (GNE) et l'ensemble est comprimé pour obtenir un bloc ayant une bonne tenue mécanique, une bonne capacité thermique et une bonne conductivité thermique.

L'utilisation d'un matériau composite selon l'invention permet de gérer à trois niveaux les effets thermiques lors d'un procédé mettant en œuvre un processus physico-chimique renversible, c'est-à-dire le niveau de température de fonc-

tionnement du procédé est stabilisé à la température de fusion du matériau à changement de phase utilisé, la quantité d'énergie maîtrisée correspond à la quantité de matériau à changement de phase utilisée, et la taille des micro-
5 nodules est imposée par la puissance thermique qu'il est nécessaire de gérer.

Les matériaux proposés sont avantageusement utilisés dans les procédés dans lesquels un phénomène renversible produit de la chaleur lors d'une étape exothermique et
10 consomme de la chaleur lors d'une étape endothermique, ce qui respectivement augmente et diminue la température du solide actif siège du phénomène, éloignant ainsi celui-ci des conditions de fonctionnement qui permettent d'obtenir à l'échelle du procédé les performances optimales.

15 Les matériaux proposés dans la présente invention fournissent une solution intéressante pour maintenir le solide actif à une température sensiblement constante proche de la température du fusion du matériau à changement de phase utilisé. Quel que soit le mode de préparation du composite, l'utilisation du matériau à changement de phase sous
20 forme de micronodules permet un captage rapide et uniforme de la chaleur produite lors de la phase exothermique, ladite chaleur ainsi stockée pouvant ensuite être utilisée pour la phase endothermique le cas échéant.

25 Les matériaux composites selon l'invention peuvent avantageusement être utilisés comme lit adsorbant dans les procédés de purification d'un mélange de gaz, selon le procédé dit PSA (pressure swing adsorption), dans lequel la séparation de l'un des gaz du mélange se fait par adsorption
30 et régénération par modulation de pression. Un tel procédé consiste à effectuer des étapes successives de pressurisation et de dépressurisation d'un lit adsorbant par le mélange gazeux à traiter. L'étape d'adsorption, correspondant à la pressurisation, est exothermique. L'étape de désorption
35 (régénération), correspond à la dépressurisation, est endothermique. Lorsque le matériau constituant le lit adsorbant est un matériau composite selon l'invention, la chaleur produite lors de l'étape exothermique est absorbée par le maté-

riau à changement de phase du matériau composite, de sorte que cette étape se produit à température constante. Ensuite, la phase de régénération, qui est endothermique et qui correspond à la désorption de certains constituants du mélange gazeux, est effectuée en utilisant la chaleur restituée par le matériau à changement de phase. Cette étape de régénération est donc également isotherme. Un autre objet de la présente invention est par conséquent un procédé de purification d'un mélange de gaz par adsorption et régénération par modulation de pression, dit procédé PSA, consistant à effectuer des étapes successives de pressurisation et de dépressurisation d'au moins un lit adsorbant par un mélange gazeux, pour assurer la séparation du mélange de gaz, ledit procédé étant caractérisé en ce que le(s) lit(s) adsorbant(s) est(sont) constitué(s) par un matériau composite selon l'invention.

Le procédé PSA pour le traitement d'un mélange de gaz est particulièrement utile pour l'obtention d'hydrogène à partir d'un mélange de gaz, notamment à partir d'un mélange de gaz issu du réformage du méthane. Ce procédé est décrit notamment par Warmuzinski K. et Tanczyk M., (Chem. Eng Pro. 1997 ; 36:89-99). La composition moyenne du mélange de gaz issu du réformage de méthane est de 70% d' H_2 , 22% de CO_2 , 3% de CO, 3% de CH_4 et 2% de N_2 . La séparation des gaz s'effectue à l'aide de deux lits fixes d'adsorbant placés en série. Le lit d'une première colonne traversée par le mélange gazeux à traiter est constitué par un matériau composite charbon actif / micronodules selon l'invention, le charbon actif assurant le piégeage de CO_2 et de CH_4 lors de la phase d'adsorption. Le lit de la seconde colonne est constitué par un matériau composite zéolithe / micronodules selon l'invention, la zéolithe adsorbant les traces de CO et d'azote présent dans le mélange. L'utilisation de micronodules de paraffine est particulièrement avantageuse. A la sortie des colonnes, la teneur en H_2 est d'au moins 99,9%. La chaleur dégagée par les étapes d'adsorption de CO_2 et de CH_4 dans la première colonne, de CO et de N_2 dans la deuxième colonne, est stockée dans les micronodules de paraffine sous forme de

chaleur latente de fusion, et est ensuite utilisée pour la désorption des gaz lors des étapes de régénération des colonnes. Plusieurs ensembles de colonnes sont utilisées pour obtenir une production continue de H_2 . Un autre objet
5 de la présente invention est par conséquent un procédé pour l'obtention d'hydrogène purifié à partir d'un mélange de gaz par adsorption et régénération par modulation de pression, dit procédé PSA, tel que décrit ci-dessus, ledit procédé étant caractérisé en ce que le mélange de gaz à traiter est
10 un mélange riche en hydrogène contenant en outre CO_2 et CH_4 , et en ce que ledit mélange passe successivement sur deux lits adsorbants, le premier étant constitué de charbon actif et de micronodules de matériau à changement de phase, le second étant constitué de zéolithe et de micronodules de
15 matériau à changement de phase, la paraffine étant particulièrement préférée.

Le procédé PSA pour le traitement d'un mélange de gaz est en outre d'un grand intérêt pour retirer la majeure partie de la vapeur d'eau contenue dans l'air sans mettre en
20 œuvre de traitement thermique. De manière conventionnelle, un tel procédé, dit "air drying", consiste à faire passer l'air à sécher sur de l'alumine ou de la zéolithe en lit fixe dans une colonne et il est mis en œuvre dans l'art antérieur de manière adiabatique. La chaleur d'adsorption se
25 déplace dans la colonne sous forme d'un front plus rapide que le front de transfert de masse. La technique employée consiste alors à utiliser un lit suffisamment long (entre 1 et 2 m) pour que le front de chaleur soit maintenu dans le lit. Ainsi, la chaleur correspondante est disponible pour le
30 gaz de purge à contre courant en minimisant la quantité nécessaire de gaz de purge. Si le lit est trop court, une partie de la chaleur d'adsorption est perdue et une quantité plus importante de gaz de purge est nécessaire. Le fonctionnement cyclique du procédé couplé à la nécessité de
35 maintenir le front thermique dans le lit impose de limiter la pénétration du front de concentration (plus lent) à une distance relativement faible de l'entrée du lit. Cette profondeur de pénétration dépend du taux d'humidité, du temps

de cycle et de l'adsorbant employé. Globalement, le déplacement (oscillant) du front thermique en bout de lit présente une amplitude supérieure à celle du front de concentration. Ainsi, plus de la moitié du lit en aval ne fonctionne qu'en
5 tant que ballast thermique gérant la thermicité du procédé par chaleur sensible, ce qui est moins efficace qu'une gestion par chaleur latente. L'utilisation, dans ce procédé de séchage de l'air par un procédé PSA, d'un matériau composite selon l'invention comme lit adsorbant permet
10 d'assurer un fonctionnement isotherme et par conséquent de réduire la taille du lit puisque la colonne contenant le matériau adsorbant fonctionne en tant qu'adsorbant sur toute sa longueur et dans de meilleures conditions. La capacité effective de l'installation est ainsi améliorée. La présente
15 invention a par conséquent pour autre objet un procédé de séchage de l'air par un procédé dit procédé PSA tel que décrit précédemment, ledit procédé étant caractérisé en ce que le mélange de gaz à traiter est de l'air contenant de l'eau et en ce que le lit adsorbant est un matériau
20 composite selon l'invention dans lequel le solide actif est une alumine ou une zéolithe, et les micronodules sont des micronodules de paraffine.

Le stockage de gaz (gaz naturel, H_2 ou CO_2 par exemple) peut être effectué en faisant adsorber ledit gaz sur un
25 solide adsorbant approprié (S. Biloé, V. Goetz, A. Guillot, Carbon, vol. 40, pp. 1295-1308, 2002) dans des conditions telles que l'adsorption soit renversible. Un tel phénomène est exothermique dans le sens de l'adsorption et endothermique dans le sens de la désorption. La production de chaleur
30 lors de l'étape d'adsorption, de même que la consommation de chaleur lors de l'étape de désorption, ont des effets néfastes sur le rendement de l'opération. (S. Biloé, V. Goetz, S. Mauran, AIChE J. vol. 47, pp. 2819-2830, 2001). L'utilisation d'un matériau composite selon l'invention
35 comme solide adsorbant permet d'effectuer l'étape d'adsorption dans des conditions isothermes, sans utiliser de dispositif pour évacuer la chaleur vers l'extérieur, mais en la stockant sous forme de chaleur latente de changement de

phase. Cette chaleur stockée est ensuite utilisée pour maintenir une température constante lors l'étape de régénération qui est endothermique. C'est pourquoi la présente invention a pour autre objet un procédé de stockage de gaz
5 par adsorption renversible sur un solide poreux, caractérisé en ce que le solide poreux est un matériau composite selon la présente invention, dans lequel le solide actif est un solide poreux ou microporeux. Les zéolithes et le charbon actif sont particulièrement intéressants comme solide actif
10 dans ce procédé.

La production d'oxygène par séparation des composés de l'air est réalisée par distillation cryogénique, par un procédé PSA sur zéolithes 5A ou 13X, ou par procédé dit VSA (vacuum swing adsorption). Le procédé VSA est analogue au
15 procédé PSA décrit ci-dessus, sauf en ce qui concerne l'étape de régénération qui est réalisée sous vide et non pas simplement sous pression réduite avec balayage par un gaz de purge. Dans les procédés PSA ou VSA, l'oxygène est fixé sur l'adsorbant. Le procédé VSA est principalement
20 contrôlé par les propriétés de sorption de l'adsorbant, l'influence des cinétiques de transfert de masse étant nettement moindre [Budner Z., et al., Study and modelling of the vacuum swing adsorption (VSA) process employed in the production of oxygen, *Chemical Engineering Research and*
25 *Design*, Volume 77, Issue 5, 1999, Pages 405-412]. En outre, lors de la mise en œuvre d'un procédé VSA, il est souhaitable de réduire l'effet d'un point froid préjudiciable aux performances du procédé. Le régime permanent du profil cyclique de température du processus s'établit très lentement (environ 1000 cycles soit 12 à 15 heures), ce qui rend
30 l'optimisation et donc la gestion du procédé difficiles. [Wilson S.J., et al., Cyclic steady-state axial temperature profiles in multilayer, bulk gas PSA - The case of oxygen VSA, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Volume
35 41, Issue 11, 29 May 2002, Pages 2753-2765.] Les températures varient localement de manière sinusoïdale avec une amplitude de 5°C et axialement dans le lit avec une amplitude de 40°C, la température haute étant de 290K. Il

apparaît ainsi que l'optimisation et la gestion du procédé seraient grandement facilitées par un fonctionnement isotherme. Par ailleurs, le procédé étant contrôlé par les caractéristiques de sorption de l'adsorbant, un fonctionnement isotherme à 290 K serait bénéfique vis-à-vis de la capacité effective du lit. L'utilisation de matériaux composite selon l'invention permet d'obtenir un tel fonctionnement isotherme. Un matériau composite constitué par un lit de particules de zéolithe (5A, 13X ou CaX) et des microne-
5 dules de paraffine ayant une température de changement de phase voisine de 290K (17°C) est particulièrement approprié. C'est pourquoi la présente invention a pour autre objet un procédé d'extraction d'oxygène à partir de l'air par adsorption et régénération par modulation de pression, dit
10 procédé VSA, consistant à effectuer des étapes successives de pressurisation par l'air et de mise sous vide d'un lit adsorbant, ledit procédé étant caractérisé en ce que le lit adsorbant est constitué par un matériau composite selon l'invention, ledit matériau étant de préférence constitué
15 par une zéolithe et une paraffine ayant une température de changement de phase proche de 290K. L'hexadécane, le pentadécane et l'heptadécane, qui ont des températures de fusion respectivement de 291,25K, 283,05K et 295,05K peuvent être avantageusement utilisées comme paraffine.

Revendications

1. Matériau composite constitué par un solide actif et par un matériau à changement de phase, caractérisé en ce que :

5 - le matériau à changement de phase est sous forme de micronodules qui ont une dimension moyenne comprise entre 1 micromètre et 5 millimètres ;

- le matériau à changement de phase est choisi parmi les matériaux dont la température de changement de phase
10 liquide/solide est entre -150°C et 900°C ;

- le solide actif est choisi parmi les solides utilisables dans un procédé mettant en jeu des processus physico-chimiques renversables exothermiques dans un sens et endothermiques dans le sens contraire.

15 2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solide actif est un solide réactif, utilisable dans une réaction chimique renversable.

3. Matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solide réactif est choisi parmi les
20 halogénures, les carbonates et les hydroxydes.

4. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solide actif est un solide poreux et/ou microporeux, utilisable dans un processus d'adsorption renversable.

25 5. Matériau composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que le solide actif poreux et/ou microporeux est choisi parmi les charbons actifs, les zéolithes, l'alumine activée et les gels de silice.

6. Matériau composite selon la revendication 1,
30 caractérisé en ce que le matériau à changement de phase est une paraffine ou un mélange de paraffines.

7. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau à changement de phase est un sel à fusion congruente.

35 8. Matériau composite selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sel à fusion congruente est choisi parmi les halogénures hydratés ou non hydratés, les carbonates hydratés ou non hydratés, les sulfates hydratés

ou non hydratés, les phosphates, les nitrates et les hydroxydes.

9. Matériau composite selon la revendication 8, caractérisé en ce que le sel à fusion congruente est choisi
5 parmi CaBr_2 , CaCl_2 , KF , KCl , MgCl , NaCl , NaF , NH_4Cl , NH_4F , $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , ZnSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et
10 NaOH .

10. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau à changement de phase est un métal.

11. Matériau composite selon la revendication 10,
15 caractérisé en ce que le métal est choisi parmi Al , Pb , Cu , Zn et leurs alliages.

12. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solide actif est sous forme de particules ou sous forme de monolithes.

20 13. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un solide actif poreux ou microporeux, sous forme de monolithes ou sous forme de particules, les micronodules étant dans les pores du solide actif.

25 14. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par mélange de particules ou de monolithes de solide actif et de micronodules, les micronodules se plaçant dans les espaces entre les particules ou les monolithes de solide actif.

30 15. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules ou de monolithes de solide actif sur la surface desquels sont fixés les micronodules, soit par greffage chimique, soit par collage par un adhésif.

35 16. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de particules de solide actif fixées sur la surface des micronodules par greffage chimique ou par collage par un adhésif.

17. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange de particules ou de monolithes de solide actif, et de particules d'un matériau support sur lequel les micronodules
5 sont fixés.

18. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par un ou plusieurs monolithe(s) de solide actif au sein duquel sont répartis les micronodules.

10 19. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient en outre du graphite naturel expansé.

20. Procédé pour la gestion des effets thermiques dans un processus physico-chimique renversable entre un solide
15 actif et un composé gazeux, ledit processus étant exothermique dans un sens et endothermique en sens contraire, caractérisé en ce que les effets thermiques sont gérés par utilisation d'un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 19 comme solide actif.

20 21. Procédé de purification d'un mélange de gaz par adsorption et régénération par modulation de pression, dit procédé PSA, consistant à effectuer des étapes successives de pressurisation et de dépressurisation d'au moins un lit adsorbant par un mélange gazeux, pour assurer la séparation
25 du mélange de gaz, ledit procédé étant caractérisé en ce que le(s) lit(s) adsorbant(s) est(sont) constitué(s) par un matériau composite selon la revendication 1.

22. Procédé selon la revendication 21, mis en œuvre pour l'obtention d'hydrogène purifié à partir d'un mélange
30 de gaz, caractérisé en ce que le mélange de gaz à traiter est un mélange riche en hydrogène contenant en outre CO₂ et CH₄, et en ce que ledit mélange passe successivement sur deux lits adsorbants, le premier étant constitué de charbon actif et de micronodules de matériau à changement de phase,
35 le second étant constitué de zéolithe et de micronodules de matériau à changement de phase.

23. Procédé selon la revendication 21, mis en œuvre pour le séchage de l'air, caractérisé en ce que le mélange

de gaz à traiter est de l'air contenant de l'eau et en ce que le lit adsorbant est un matériau composite constitué par une alumine ou une zéolithe, et les micronodules sont des micronodules de paraffine.

5 24. Procédé de stockage de gaz par adsorption renversible sur un solide poreux, caractérisé en ce que le solide poreux est un matériau composite selon la revendication 4.

10 25. Procédé selon la revendication 24, caractérisé en ce que le matériau composite comprend de la zéolithe ou du charbon actif.

15 26. Procédé d'extraction d'oxygène à partir de l'air par adsorption et régénération par modulation de pression, dit procédé VSA, consistant à effectuer des étapes successives de pressurisation par l'air et de mise sous vide d'un lit adsorbant, caractérisé en ce que le lit adsorbant est constitué par un matériau composite selon la revendication 1.

20 27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que ledit matériau est constitué par une zéolithe et une paraffine ayant une température de changement de phase proche de 290K.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 03/03463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K5/06 B01D53/047 B01D53/26 C01B3/56 C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 971 605 A (TARMAN PAUL B) 20 November 1990 (1990-11-20) the whole document	1,2,4,5, 7-11,13, 20,21, 24-26
A	US 6 063 312 A (MANNHEIMER RICHARD J) 16 May 2000 (2000-05-16) claims	1,4,5,13
A	DE 199 54 769 A (REMMERS BAUCHEMIE GMBH) 17 May 2001 (2001-05-17) the whole document	1,4-6,13
A	US 5 861 050 A (PITTEL ALAN ET AL) 19 January 1999 (1999-01-19) claims 1,3,5	1,4,5,7, 8
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2004

Date of mailing of the international search report

22/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03463

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	G. NELSON: "Application of microencapsulation in textiles" INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, vol. 242, 2002, pages 55-62, XP002251032 cited in the application the whole document	1,6
A	X. PY ET AL.: "Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material" INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER, vol. 44, 2001, pages 2727-2737, XP002251033 cited in the application the whole document	1,6
A	DE 196 30 073 A (BAYERISCHES ZENTRUM FUER ANGEW) 29 January 1998 (1998-01-29) cited in the application the whole document	1,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/03463

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4971605	A	20-11-1990	DE 4022588 A1	28-03-1991
			DE 9018175 U1	14-05-1998
			JP 2008828 C	11-01-1996
			JP 3106437 A	07-05-1991
			JP 7047122 B	24-05-1995
US 6063312	A	16-05-2000	US 6284158 B1	04-09-2001
DE 19954769	A	17-05-2001	DE 19954769 A1	17-05-2001
US 5861050	A	19-01-1999	NONE	
DE 19630073	A	29-01-1998	DE 19630073 A1	29-01-1998
			AU 3941197 A	20-02-1998
			DE 59702643 D1	21-12-2000
			WO 9804644 A1	05-02-1998
			EP 0914399 A1	12-05-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Desclassement internationale No

PCT/SA 03/03463

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09K5/06 B01D53/047 B01D53/26 C01B3/56 C01B13/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 971 605 A (TARMAN PAUL B) 20 novembre 1990 (1990-11-20) le document en entier -----	1,2,4,5, 7-11,13, 20,21, 24-26
A	US 6 063 312 A (MANNHEIMER RICHARD J) 16 mai 2000 (2000-05-16) revendications -----	1,4,5,13
A	DE 199 54 769 A (REMMERS BAUCHEMIE GMBH) 17 mai 2001 (2001-05-17) le document en entier -----	1,4-6,13
A	US 5 861 050 A (PITTEL ALAN ET AL) 19 janvier 1999 (1999-01-19) revendications 1,3,5 ----- -/-	1,4,5,7, 8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 03/03463

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	G. NELSON: "Application of microencapsulation in textiles" INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, vol. 242, 2002, pages 55-62, XP002251032 cité dans la demande le document en entier -----	1,6
A	X. PY ET AL.: "Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material" INTERNATIONAL JOURNAL OF HEAT AND MASS TRANSFER, vol. 44, 2001, pages 2727-2737, XP002251033 cité dans la demande le document en entier -----	1,6
A	DE 196 30 073 A (BAYERISCHES ZENTRUM FUER ANGEW) 29 janvier 1998 (1998-01-29) cité dans la demande le document en entier -----	1,4-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR 03/03463

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4971605	A	20-11-1990	DE 4022588 A1	28-03-1991
			DE 9018175 U1	14-05-1998
			JP 2008828 C	11-01-1996
			JP 3106437 A	07-05-1991
			JP 7047122 B	24-05-1995
US 6063312	A	16-05-2000	US 6284158 B1	04-09-2001
DE 19954769	A	17-05-2001	DE 19954769 A1	17-05-2001
US 5861050	A	19-01-1999	AUCUN	
DE 19630073	A	29-01-1998	DE 19630073 A1	29-01-1998
			AU 3941197 A	20-02-1998
			DE 59702643 D1	21-12-2000
			WO 9804644 A1	05-02-1998
			EP 0914399 A1	12-05-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.